

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Title

Japanese Patent NO. 45-022173

BEST AVAILABLE COPY

Published

July 27, 1970

Inventor(s)

MURAOKA et al.

Concise Statement

The invention is related to a method of manufacturing a diffusion contact type semiconductor element described as follows. A semiconductor wafer is heated at a temperature in a range of 500-800°C while contacting a halogen gas or a hydrogen halogenide gas. Therefore, without etching the semiconductor wafer, impurities such as Fe, Cu, etc. can be removed from a surface of the semiconductor wafer by halogenating the impurities. Then, an impurity gas for doping is contacted and diffused on the semiconductor wafer.

昭45-22173

⑩特許公報

④公告 昭和45年(1970)7月27日

発明の数 1

(全7頁)

1

④拡散接合形半導体素子の製造方法

②特 願 昭40-43109

③出 願 昭40(1965)7月17日

⑦発 明 者 村岡久志

川崎市小向東芝町1東京芝浦電気  
株式会社トランジスタ工場内

同 中村正克

同所

同 宮川雅文

同所

同 清水政和

同所

⑪出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市堀川町72

代 表 者 土光敏夫

代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外3名

図面の簡単な説明

第1図はこの発明方法一実施例に使用される拡散装置の縦断面図、第2図は他の実施例方法に使用される拡散装置の縦断面図である。

発明の詳細な説明

この発明はFe、Cu等の不純物によつて半導体材料が汚染されて特性劣化の生ずることのないような拡散接合形半導体素子の製造方法に関する。

拡散接合形の半導体素子例えばPIN形ダイオード、PNPN形シリコン制御整流素子、PNPあるいはPNP形トランジスタ等を得るため半導体中に拡散形接合を形成するには、半導体の表面層中にそれと反対の伝導形を与えるドーブ用不純物を高温で拡散することによつておこなうが、ゲルマニウムあるいはシリコンに対しては周期律表のⅢ族およびⅤ族の元素がドーブ用不純物として使用される。Ⅲ族およびⅤ族の元素の拡散定数は通常の拡散温度(例えばシリコンで約1200℃、ゲルマニウムで約800℃)で $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec以下の小さい値であり、したがつて拡散時間も素

子によつては50時間以上を要することもある。したがつてこの際拡散定数の大きい元素による汚染の機会があればその侵入による影響は甚大である。FeやCu等の不純物はこれらの温度で

$5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec程度の大きい拡散定数を示し、短時間で容易に半導体中に侵入する。かつこれらは禁制帯中に深い不純物準位を占め、少数担体の寿命を著しく低下させる。

少数担体の寿命は半導体の順方向特性に関係があり、通常の電力用高耐圧シリコンダイオード、シリコン制御整流素子等においては、10~50 μsecの値が要求されている。一方半導体の逆方向特性を左右する逆電流は拡散電流と発生電流とよりなるが、少数担体の寿命が長い程この逆電流が減少して逆方向特性に良い影響を与える。したがつて半導体の順方向および逆方向特性を良好に維持するためにFe、Cu等の不純物汚染による少数担体の寿命の低下を極力防止しなければならない。

しかしながらFe、Cuによる試料の汚染の機会には、拡散接合形半導体素子の製造工程において著しく多いので、熱処理の前にかなり半導体材料の洗浄に留意したつもりでも、当初少数担体の寿命が1000 μsecのシリコンが、少数担体の寿命数μsec以下のシリコンになるのが普通である。少数担体の寿命を低下させる不純物としては、上記のFe、CuのほかにはNi、Au、Mn、Zn等があり、一般にこれらの拡散定数も大きくて試料を汚染しやすいので、熱処理の前の試料の洗浄は拡散接合形半導体素子の製造の場合とくに重要である。

現在主としてつぎの二つの方法が拡散接合形半導体素子を得るための拡散方法として用いられている。すなわち(1)石英ガラスの開管中に半導体ウエハを静置し、所定の伝導形のドーブ用不純物をキャリアーガスの気流とともに開管中に導入してウエハにドーブ用不純物を拡散させるいわゆる開管方式によるもの。(2)石英ガラスの密封管中

に半導体ウエハと所定の伝導形のドーパ用不純物を封入し、後者を蒸発気化させてこれをウエハに拡散させるいわゆる封管方式によるものである。

上記二つの方法の何れの場合にも被拡散ウエハは前記のようにその表面の汚染を除いて少数担体の寿命の低下を防止するために徹底的に前処理したのちに拡散用石英ガラス管に入れられる。すなわち前処理方法として弗酸と酸化剤とを主体とする混酸によるエッチング、酸のみによる煮沸、表面活性剤による洗浄、有機溶剤による洗浄、純水あるいは蒸留水による洗浄、超音波洗浄の適用等を種々の順序で組み合わせる。また空気からの汚染を除去するためには、防塵室内で周到な注意の下に石英ガラス管内にウエハをいれること等がおこなわれている。

代表的なウエハの前処理例は(1)有機溶剤による超音波洗浄、(2)表面活性剤による煮沸洗浄、(3)酸による煮沸洗浄、(4)純水による洗浄、(5)有機溶剤による洗浄をこの順序でおこなうものである。この場合に純水あるいは有機溶剤には、通常半導体材料に有害な程度の量のCu、Fe等を含むことがある。例えば脱イオン水ではコロイド状のFe、Cu等が数ppm程度以上含まれることが多い。これらの不純物の濃度を1桁下げることは蒸留でも容易でない。アイソトープ $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{64}\text{Cu}$ を用いたシリコン表面への吸着実験によれば、Fe、Cuの濃度が $1.0^{13}$ 原子/cm<sup>3</sup>程度の脱イオン水へシリコンを30分間浸漬した場合には、シリコン表面へのFe、Cuの吸着量は $1.0^{14}$ 原子/cm<sup>2</sup>以上の大きな値を示す。したがって前処理工程において純水、有機溶剤から半導体ウエハに吸着された不純物はつぎの拡散過程で完全にウエハを汚染する。またドーパ用不純物の拡散に際して表面にガラスを主とする場合には、これがあ

る程度Fe、Cu等の不純物吸出効果を有するが、一般にウエハの洗浄処理では少数担体の寿命を低下させるFe、Cu等の不純物によるウエハの汚染は避けられない。

一方大気中の塵埃はFe、Cu等の半導体材料の少数担体寿命を低下させる不純物を含む。少数担体の寿命が $1.000\mu\text{sec}$ 以上のシリコンを短時間室内に放置したのち、熱処理をおこなうと少数担体の寿命が数 $\mu\text{sec}$ のシリコンになるのはこの理由からである。したがって拡散用の管内に半

導体ウエハを装入する前に、十分に精製された薬品、純水等で洗浄することおよびウエハを完全に防塵の状態に処理する必要がある。しかしながらJIS試薬特級程度の薬品、イオン交換樹脂で水道水を脱イオンした純水を使用し、かつ空調の施された大きな室内の空気零塵気下において作業をおこなつても、拡散されたシリコンウエハの少数担体寿命を $5\mu\text{sec}$ 以上にすることは困難である。これを解決するためにドーパ用不純物を拡散したのち、汚染不純物を吸い出す処理をおこなう方法もあるが、この方法によると他の半導体特性に悪影響を与えるので望ましい方法とはいえない。

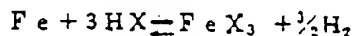
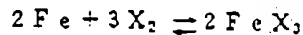
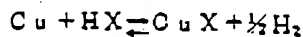
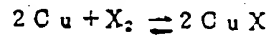
この発明はFe、Cu等の不純物によつて半導体材料が汚染されて特性劣化の生ずることのないような拡散接合形半導体素子の製造方法であつて所定の伝導形のドーパ用不純物ガスを拡散用管内に静置された半導体ウエハに拡散する直前に加熱下ハロゲンまたはハロゲン化水素を含むガスでウエハを処理することを特徴とする。

開管容器もしくは密封管容器内に静置された半導体ウエハにドーパ用不純物を拡散して拡散接合形半導体素子を製造するに際し、拡散をおこなう直前に容器内にハロゲンまたはハロゲン化水素を含むガスを流入することによつて半導体を熱処理すると、半導体中のFe、Cu等の不純物がハロゲン化されて蒸気圧の高いハロゲン化物となつて容易に飛散除去されるとともに、半導体ウエハの清浄化後における大気からの汚染を防止することができる。

ハロゲンまたはハロゲン化水素による熱処理は、最近気相成長法によつて単結晶を成長させる場合、晶面表面の結晶の乱れをもつた層を除くために気相成長容器内で気相成長をおこなう直前に実施されている。この場合は結晶学的に完全な面を得ることが目的であり、比較的高い温度でかつ適当なエッチング速度でおこなうことが必要となつてくる。これに対してドーパ用不純物を拡散する場合には、拡散の深さの制御が重要であつて、拡散速度は表面状態が適当な乱れをもつほうが大きくて作業時間を短縮し得る大きな利点があるので、制御された表面層が存在することが望ましい。したがって拡散をおこなう前のハロゲンまたはハロゲン化水素による処理は、半導体表面をエッチングしない程度の温度でかつ不純物のハロゲン化

らびにハロゲン化物の蒸発がおこなわれるような比較的低い温度でおこなうことを要し、また熱処理時間も必要最小時間であることが望ましい。これはFe、Cu等の不純物が除去される前に逆にウエファ内に拡散侵入することを防ぐためにも望ましい。

Cu、Feに対するハロゲンまたはハロゲン化水素の作用はつぎの反応式で示される。ここにXはハロゲン元素、HXはハロゲン化水素を示す。



一方シリコン、ゲルマニウム等の半導体自身もハ

\*ロゲンまたはハロゲン化水素処理の際にこれと反応して気相エッチングされる。しかしその反応速度は上記のFe、Cuの場合の反応にくらべて非常に小さいので、これを無視し得るような温度条件すなわち500~800℃の温度でハロゲンまたはハロゲン化水素処理をおこなえば、気相エッチングがおこらずに所望の表面状態を維持しつつFe、Cu等の不純物の除去をおこなうことができる。

10 上記の反応式によつて生成したCu、Feのハロゲン化物の蒸気圧はいずれも高いので、容易に気化飛散し半導体表面から除去される。第1表にCuおよびFeの代表的なハロゲン化物の蒸気圧を示す。

第1表 CuおよびFeのハロゲン化物の蒸気圧

CuBr	蒸気圧(mmHg)	1	5	10	20	60	100	200	400	760
	温度(℃)	572	666	718	777	887	951	1052	1189	1355
CuCl	蒸気圧(mmHg)	1	5	10	20	60	100	200	400	760
	温度(℃)	546	645	702	766	886	960	1077	1249	1490
CuI	蒸気圧(mmHg)	1	5	10	20	60	100	200	400	760
	温度(℃)	—	610	656	716	836	907	1018	1158	1336
FeCl <sub>3</sub>	蒸気圧(mmHg)	1	5	10	20	60	100	200	400	760
	温度(℃)	194	221	235	246	263	272	285	298	319

つぎにこの発明方法の実施例につき説明する。

#### 実施例 1

第1図に示すP形シリコンウエファ1を従来のような前処理方法で洗浄したのち、石英ガラス製保持台2に一枚ずつ立て、昇温速度の早い拡散炉3中の石英ガラス製開管4の中に挿入する。つぎに石英ガラス管4の一端のキャリアーガス入口5よりキャリアーガスとして水素を毎時50~200ℓの流速で石英ガラス管4中に導入し、さらに他のガス入口6よりCl<sub>2</sub>、HClあるいはI<sub>2</sub>ガスを毎時3~15ℓの流速で導入しキャリアーガスと混合する。拡散炉の温度を急激に上昇させ、ウエファの温度を数分間で所定の処理温度に到達させ、その温度を5~30分維持する。つぎにガス入口6よりのガス流入を中止し、キャリアーガス

入口5からのキャリアーガスを水素よりアルゴンに変えて水素をおい出す。しかるのち拡散炉3を1200~1300℃に昇温しかつ補助炉7の管内にドーブ用不純物としてP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を少量装入して補助炉7を250~300℃に昇温し通常の開管方式で磷を気相でウエファ1に拡散させれば拡散接合形の半導体シリコン素子が得られる。

第2表に使用したハロゲン処理ガスの種類、処理温度およびこの条件によりハロゲン処理を加えた場合に得られるシリコン素子の特性を記した。なお比較のためにハロゲン処理を加えなかつた場合のシリコン素子の特性をも併記した。この表より常温における逆耐圧については両者の間に大きな差がないが、小電圧寿命および200℃における逆電流については明らかに差があり、この発

明方法により得られる素子のすぐれていることが\*\*判明した。

第2表 ヘロゲン処理条件および拡散接合形シリコン素子の特性(開管方式)

番号	処理ガスの種類	処理温度(°C)	シリコン素子の特性		
			小数担体の寿命( $\mu$ sec)	25°Cにおける逆耐圧(V)	200°Cにおける逆電流(mA/1000 V)
1	Cl <sub>2</sub>	600	27	2,100	4.0
			30	1,800	5.2
			22	1,800	4.8
2	HCl	800	41	2,000	3.8
			40	2,100	3.4
			43	1,950	3.4
3	HCl	600	32	1,900	4.3
			33	2,000	4.2
			37	2,000	4.0
4	I <sub>2</sub>	800	28	2,200	6.1
			27	2,100	5.9
			25	1,900	8.4
5	処理せず	—	13	1,900	8.7
			11	1,900	7.9
			14	1,800	9.7
6	処理せず	—	8	1,900	9.8
			8	1,900	10.4
			5	1,800	11.3

#### 実施例 2

前例が開管中でおこなったのに対し、本例は密封管中でおこなったものである。第2図のようにN形シリコンウエファ1'を従来のような前処理法で洗浄したのち、石英ガラス製保持台2に一枚ずつ立て封すべき石英ガラス管4'の内部に装入する。石英ガラス管4'の一端より管内に約5%のCl<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>あるいはHClガスを含むアルゴンガスを毎時50~200ℓの流速で流入し、適宜の熱処理炉によつて所定の温度まで加熱する。このヘロゲン処理を5~30分おこなつたのち、ガ

スをアルゴンガスのみとし、管4'を熱処理炉から取出して冷却する。管4'の他の一端からシリコン塊にガリウムを附着させた拡散源9をいれたのち、アルゴンガスの流量を十分に減少し管4'の一端を封ずる。さらにアルゴンを所要圧まで減少したのち、管4'の残された他の一端を封じて封管を完成する。この封管を前例と同様に拡散炉3および補助炉7に入れ、ウエファ1'を1250°C前後に保ち、かつ拡散源9の装入部分を必要な蒸気圧が得られる温度に維持し通常の封管方式によつてガリウムを気相でウエファに拡散させれば

拡散接合形の半導体シリコン素子が得られる。\* 比較のためにハロゲン処理を加えなかつた場合の第3表に使用したハロゲン処理ガスの種類、処理温度およびこの条件によりハロゲン処理を加えた場合と前例同様この発明方法により特性のすぐれた素子が得られることが明らかである。

第3表 ハロゲン処理条件および拡散接合形シリコン素子の特性 (封管方式)

番号	処理ガスの種類	処理温度(℃)	シリコン素子の特性		
			少数担体の寿命(μsec)	25℃における逆耐圧(V)	200℃における逆電流(mA/1000V)
1	Cl <sub>2</sub>	600	26	1.800	7.5
			21	1.900	8.1
			19	1.900	9.3
2	I <sub>2</sub>	800	27	2.100	6.1
			28	2.000	7.8
			22	2.100	8.3
3	I <sub>2</sub>	600	21	2.000	8.4
			19	1.700	8.8
			17	1.900	9.9
4	HCl	800	37	2.200	6.1
			33	2.000	5.3
			39	1.900	5.0
5	Hcl	600	31	1.900	5.8
			36	2.000	6.3
			33	2.000	6.8
6	処理せず	—	7	1.800	大きすぎて測定不能

この発明方法によれば少数担体の寿命を低下させる各種の不純物を半導体中より容易に除去し得て特性のすぐれた拡散接合形半導体素子を得ることができる。この方法によればウエファ処理に使用する薬品あるいは洗浄用純水等にとくに高純度のものを使用する必要がなく、また拡散処理をおこなう部屋の防塵についても厳密な管理を要しない。またとくに高純度の要求がない場合にはウエファ処理工程を著しく簡略化することができ、種々の洗浄工程の省略あるいは時間の短縮を実施

することができる。

なおこの方法において上例に限らず半導体としてゲルマニウム等を用いること、またドーブ用不純物として例えば砒素等を用いることも勿論可能である。

#### 特許請求の範囲

1 拡散用管内に静置された半導体ウエファを500〜800℃に加熱しつつこれにハロゲンガスもしくはハロゲン化水素ガスを接触させてウエファをニッチングすることなく、その表面のFe、

11

Cu等の不純物をハロゲン化して除去したのち、  
該ワエフアにドーブ用不純物ガスを接触拡散させる  
ことを特徴とする拡散接合形半導体素子の製造  
方法。

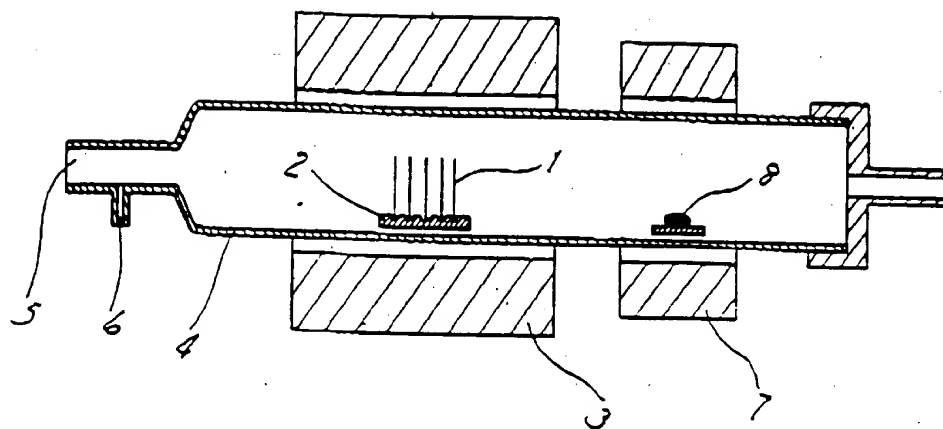
12

引用文献

R. C. A. Review 1963年12月号(米)  
第488~498頁



第1図



第2図

